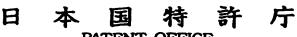
**09/889406** T/JP00/07386



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

23.10.00 J200/7386

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

1999年11月17日

REC'D 0 8 DEC 2000
WIPO PCT

出 顧 番 号 Application Number:

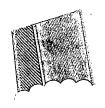
平成11年特許願第327424号

科学技術振興事業団





SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年12月

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office





#### 特平11-32742

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP99395-NT

【提出日】 平成11年11月17日

【あて先】 特許庁長官で殿本

【国際特許分類】 B01J 31/02

【発明の名称】 高分子担持ルイス酸触媒体

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町1-6-6-702

【氏名】 小林 修

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子担持ルイス酸触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

MXn

(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応す る整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 $SO_3$  または $SO_4$  基を介して高分子膜に結合担持 されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項2】 請求項1のルイス酸触媒であって、一般式  $-R^0 - MXn^2$ 

(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対 応する整数を示し、 $R^0$  は、 $SO_3$  または $SO_4$  基を示す)

で表わされるルイス酸結合基が、スペーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持 されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項3】 スペーサー分子鎖は、炭化水素基である請求項2の高分子担 持ルイス酸触媒。

【請求項4】 スペーサー分子鎖は、一般式

 $((CH_2)_m Ph)_1$ 

(Phは、フェニル基を示し、m、l は、各々、1 以上の整数を示す) で表わされる請求項3の高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項5】 高分子鎖は、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とす るものである請求項1ないし4のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項6】 多価元素(M)は、ランタノイド元素である請求項1ないし 5のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒を用 いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性触媒中において行うことを 特徴とする有機合成反応方法。

【請求項8】 炭素-炭素結合の形成をともなう請求項7の有機合成反応方



# 【発明の詳細な説明】

### [0001]

# 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高分子担持ルイス酸触媒心関するものであるまさらに詳述 くは、この出願の発明は、有機溶媒を使用することなく、水媒体中において高い 反応活性を有し、しかも調製とともに、回収が容易で再利用性にも優れた、新し い高分子担持ルイス酸触媒とこれを用いた有機合成反応方法に関するものである

#### [0002]

# 【従来の技術とその課題】

従来より有害な有機溶媒を使用することなしに、水媒体中で有機合成を行うことが産業上の大きな課題になっている。

#### [0003]

これまでにも、有機溶媒を含有する水性媒体中において反応を行うことが提案 されてはいるが、いずれの場合も実用的なものでない。水媒体中での反応においては、有機化合物が水に溶解しないことがその大きな要因の一つになっているものと考えられる。

# [0004]

そこで、このような問題に対処するものとして、この出願の発明者らは、たとえば、スカンジウム、トリス(ドデシル スルフェート)やスカンジウム トリス(ドデシルスルホネート)等からなるルイス酸ー界面活性剤結合触媒を開発した(Kobayasi,S.; Wakabayashi,T. Tetrahedron Lett. 1998, 39, 5389; Kobayasi,S. Chem. Lett. 1991, 2187.; Kobayashi,S.; Nagayama,S.; Busujima, T.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8287.)。

# [0005]

この触媒を用いることにより、有機化合物は水中ですみやかにコロイド的に分散し、有機溶媒を使用しなくとも、たとえばシリルエノールエーテル類とアルデヒド類とのアルドール縮合反応が円滑に進行することが可能とされている。

### [0006]

しかしながら、このような大きな改善が可能とされたものの、上記の触媒の場合には、水媒体中からの回収に時間がかかり、必ずしも容易ではないという課題があった。

### [0007]

この出願の発明は、以上のとおりの課題を解決するためになされたものであって、発明者らによって提案された水媒体中での有機合成反応を可能とするルイス酸触媒についての検討を踏まえ、水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒を提供することを目的としている。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、一般式 MXn

(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 $SO_3$  または $SO_4$  基を介して高分子膜に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

#### [0009]

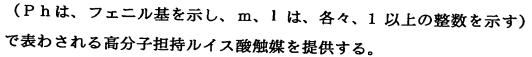
また、この出願の発明は、上記触媒について、第2には、上記ルイス酸触媒であって、一般式

$$-R^0 - MXn$$

(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示し、 $R^0$  は、 $SO_3$  または $SO_4$  基を示す)

で表わされるルイス酸結合基が、スペーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持 されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第3には、スペ ーサー分子鎖は、炭化水素基である高分子担持ルイス酸触媒を、第4には、スペ ーサー分子鎖は、一般式

((CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> Ph)<sub>1</sub>



## [0010]

そして、この出願の発明は、第5には、高分子鎖は、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とするものである上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第6には、多価元素 (M) は、ランタノイド元素である上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

# [0011]

さらにこの出願の発明は、第7には、上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒 を用いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性触媒中において行うこ とを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第8には、炭素-炭素結合の形成を ともなう有機合成反応方法を提供する。

## [0012]

# 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の 形態について説明する。

# [0013]

この出願の発明のルイス酸触媒においては、上記のとおり一般式 $MX_n$  で表わされるルイス酸基を高分子鎖に結合しているが、この場合のルイス酸基を構成する多価元素 (M) としては、従来よりルイス酸を構成するものとして知られているものをはじめ各種のものであってよい。たとえば、A1, B, Ti, Zr, Sn, Zn, Ga, Bi, Sb, Si, Cd, V, Mo, W, Mn, Fe, Cu, Co, Pb, Ni, Ag, ランタノイド元素等の各種のものが例示される。なかでもこの発明においては、スカンジウム(<math>Sc)、イッテルビウム(Yb)、ランタン(La) 等のランタノイド元素が好適なものの一種として挙げられる。

# [0014]

アニオン基(X)についても従来と同様のものをはじめ各種であってよい。たとえばハロゲン原子、有機酸基等であり、有機酸基としては、たとえばトリフルオロメタンスルホネート(OTf)等のスルホン酸基やリン酸基等も含まれる。

#### [0015]

この発明では、以上のようなルイス酸基は、 $SO_3$  (スルホン酸)基や $SO_4$  (硫酸)基を介して高分子膜に結合されて担持されている。

この結合担持においては、高分子鎖の種類や分子構造において、 $SO_3$  あるいは $SO_4$  基を介して直接的にルイス酸基が結合していてもよいし、あるいは $RO_4$  基が結合するようにしてもよい。すなわち、一般式として表わすと、

$$(A_1) - A_2 - R^0 - MX_n$$

( $R^0$  は $SO_3$  または $SO_4$  基であり、 $A_1$  は髙分子鎖を示し、 $A_2$  はスペーサー分子鎖である。)

 $A_2 - R^0 - MX_n$  の部分が、所望の数だけ高分子鎖に結合した状態として構成されてよいのである。このスペーサー分子鎖は、触媒としての親水性の度合や製造あるいは触媒活性等の点を考慮して構成されてよい。

#### [0016]

スペーサー分子鎖は、代表的には炭化水素基を例示することができる。シクロ アルキル基やアリール基を含むこともできる。

これらの炭化水素基は適宜な置換基を有していても良い。

# [0017]

またより具体的には、一般式

$$(CH_2)_m Ph]_1$$

で表わされるもの等として例示することができる。ここで、たとえば $m=1\sim7$ ,  $1=1\sim3$ である。

#### [0018]

ルイス酸基が結合担持される高分子鎖は、各種のものであってよいが、製造、取扱い等の観点からは、付加重合モノマーの付加重合体を主とするものが好適なものの一例として挙げられる。なかでも、芳香族付加重合モノマー、たとえばスチレン、αーメチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

#### [0019]

いずれの場合でも、この発明における高分子鎖は水もしくは水性媒体中におい

て溶解することのない固体状物質である。

以上のようなこの発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえば、高分子鎖、あるいはスペーサー分子鎖を有する高分子鎖物質に対して、ルイス酸基を $SO_3$ ,  $SO_4$  基を介して結合反応させることにより製造することができる。この場合、あらかじめ $SO_3$ ,  $SO_4$  基を高分子鎖物質に結合させ、ついでルイス酸基を $SO_3$ ,  $SO_4$  基に結合させてもよいし、 $SO_3$ ,  $SO_4$  基を持つルイス酸基を結合反応させるようにしてもよい。もちろん、これに限定されることなく、各種の方法で、高分子鎖にルイス酸基が結合されたこの発明の高分子担持ルイス酸触媒が調製されてよい。

## [0020]

そして、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、ルイス酸による触媒作用として各種の有機合成反応に用いることができる。この際の特徴は、水媒体、つまり水のみを反応媒体として使用することができることである。もちろん、有機溶媒との混合による水性媒体、たとえばアルコール類やTHF、あるいはその他の親水性、ないしは極性溶媒との混合としての水性溶媒を使用してもよいが、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の最大の特徴は、水のみを反応媒体として使用し、しかも高い反応活性が得られ、かつ、固体高分子に担持されていることによって回収が極めて容易で、さらに再利用においても高い反応活性が得られるということにある。

#### [0021]

ルイス酸触媒作用としては、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえば アルキル化反応、アリル化反応、アルドール型反応、デイールスーアルダー反応 、ストレッカー型反応等の触媒として有効に使用することができる。いずれの場 合も、反応媒体は水もしくは水性媒体であってよい。

#### [0022]

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明についてその実施の 形態を説明する。

# [0023]

#### 【実施例】

# <実施例1>

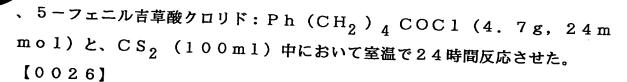
次の反応式に従って、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の一種としての高分子担持スカンジウム触媒(1)を調製した。

[0024]

【化1】

# [0025]

(a) すなわち、まず、1%DVB (ジビニルベンゼン) により架橋させたポリスチレン (5.0g) を、 $A1C1_3$  (3.2g, 24mmo1) の存在下に



1N HC1 (300m1) を添加し、12時間同温度において攪拌した。その後、濾別し、H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O-THF, THF, Et<sub>2</sub>Oにより洗浄し、減圧。乾燥してケトン反応生成物 (2)、を得た。

[0027]

物性値は次のとおりである。

[0028]

【表1】

2: 13C SR-MAS

NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 24.1, 31.1, 35.8, 40.6, 125.7, 128.3, 128.6, 135.1, 142.2, 145.23, 199.8; IR (neat) 1679 cm<sup>-1</sup>.

[0029]\_

次いで、このケトン反応生成物(2)を、5-フェニル吉草酸クロリド(4. 7g,24mmol)と、 $A1Cl_3$ (3. 2g,24mmol)の存在下に、 $CS_2$ (100ml)中において、環流条件下で24時間反応させた。室温に冷却後、1N HCl(300ml)を添加し、12時間攪拌した。濾別後に、H2O, H2O-THF,THF,Et2Oにより洗浄し、減圧乾燥して、ジケトン生成物(3)を得た。

[0030]

このものの物性値は次のとおりである。

[0031]

#### 【表2】

3:  $^{13}\text{C}$  SR-MAS NMR (CDCl3)  $\delta$  24.0, 30.6, 31.1,

35.8, 38.1, 40.4, 125.7, 127.9, 128.3, 134.9, 142.2, 145.2, 199.7, 199.8; IR (neat) 1679 cm<sup>-1</sup>.

#### [0032]

(b) ジケトン生成物(3)を、エーテル(100m1)中において、環流条件下に12時間、A1C13(6.4g,48mmo1)ーLAH(1.9g,4.8mmo1)で反応処理した。

#### [0033]

0 C に 合却後、1 N H C 1 (300 m 1) を添加し、12 時間攪拌した。濾別後、 $H_2$  O,  $H_2$  O - T H F により洗浄し、減圧乾燥して、還元生成物 (4) を得た。

# [0034]

物性値は次のとおりである。

[0035]

#### 【表3】

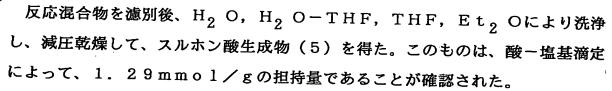
#### 4: 13C SR-MAS NMR

(CDCl<sub>3</sub>) ) 8 24.8, 29.0, 31.3, 35.5, 35.9, 40.4, 125.7, 128.2, 139.9, 142.7, 145.5.

#### [0036]

(c)還元生成物(4)(1.5g)を、ジクロロメタン(25m1)中において、クロロスルホン $_3$ :C1 $SO_3$  H(0.47g,4.0m0m0)と、0 m00温度において12時間反応させた。次いで、酢酸(25m1)を加え、スルホン化反応を停止させた。

[0037]



# [0038]

物性値は、IR\*(meat) 1679cm であった。

(d) スルホシ酸生成物 (5) (1.0g) をや塩化スカシジウン ScGT  $3 \cdot 6H_2$  O(370.1mg) と、アセトニトリル (10ml) 中で、環流条件下に24時間反応させた。

## [0039]

室温に冷却後、アセトニトリル(10ml)を添加し、濾別し、アセトニトリルで洗浄後減圧乾燥してスカンジウム結合生成物(6)を得た。

(e) このスカンジウム結合生成物(6) を、トリフルオロメタンスルホン酸▼: T<sub>f</sub> OH(186.7mg, 1.24mmol)と、ジクロロメタン(10ml)中において、室温で12時間反応させた。

# [0040] -----

 $H_2$  O (10 m1) を添加し、濾別し、次いで $H_2$  O,  $H_2$  O-THF, THF,  $Et_2$  Oにより洗浄した後に減圧乾燥して高分子担持スカンジウム触媒(1)を得た。

#### [0041]

元素分析により、0.6%のスカンジウムが検出確認された。

#### <実施例2>

実施例1により得られた触媒(1)を用いて、次の反応式に従って、4-フェニルー2-ブタノンのテトラアリルスズによるアリル化反応を行った。

# [0042]

【化2】

#### [0043]

反応は、水をはじめとする各種媒体中において、室温で12時間行った。反応では、4-フェニル-2-ブタノン(0.4mmol)とテトラアリルスズ(0.2mmol)とが所定量の触媒(1)とともに使用されている。溶媒は3mlが使用されている。反応の結果を表4に示した。

[0044]

【表4】

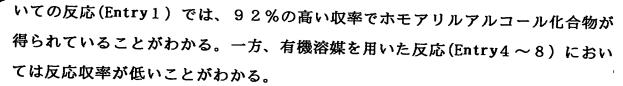
Examination	of Pagatian	C4:4:8
L'YXILLINKITURE	Of Reaction	1 onditions

Entry	Solvent	Catalyst/x mol %b	Yield/%	
1	H <sub>2</sub> O	3.2	92 (93,° 90°)	
2	H <sub>2</sub> O	1.6	95 (90, <sup>e</sup> 92 <sup>f</sup> )	
3	H <sub>2</sub> O	0.8	84	
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.2	38	
5	CH <sub>3</sub> CN	3.2	15	
6	benzene	3.2	28	
7	EIOH	3.2	20	
8	DMF	3.2	trace	

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>1.29 mmol/g of 5 was used unless otherwise noted. <sup>b</sup>Determined by elementary analysis of scandium included in 1. <sup>c</sup>2nd use. <sup>d</sup>3rd use. <sup>e</sup>0.52 mmol/g of 5 was used. <sup>f</sup>2.46 mmol/g of 5 was used.

#### [0045]

水を反応媒体として3.2m01%の高分子担持スカンジウム触媒(1)を用



## [0046]

また、Entry1において、回収後の2度目の触媒が(1)の使用時においても、それぞれ93%、90%という高い反応収率が得られていることがわかる。なお、触媒(1)の回収は、濾別だけの操作によって極めて容易に行われている。

# [0047]

また、 Entry 2 においては、1.6mol 8の触媒(1)の使用によって9.5%の高い収率が得られてもいる。

### <実施例3>

実施例2と同様して、各種のアルデヒド化合物もしくはケトン化合物のアリル 化反応を、次の反応式に沿って、水媒体中において行った。

[0048]

【化3】

$$R^{1}$$
  $R^{2}$  +  $R^{2}$  +  $R^{2}$   $R^{2}$   $R^{2}$   $R^{2}$   $R^{2}$   $R^{3}$   $R^{2}$   $R^{3}$ 

# [0049]

反応には、前記触媒(1)が、1.6mo1%使用され、室温で、12時間の 反応が行われた。その結果を表5に示した。いずれの場合も高い反応収率が得ら れていることがわかる。

[0050]



【表5】

Polymer Scandium 1-Catalyzed Allylation Reactions

		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield/%
1	Ph	H	82
2	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	quant
3	c-C <sub>6</sub> H <sub>II</sub>	н	72
4	(E)-PhCH=CH	H	99
5	2-pyridyl	Н	83
6	PhCO	$\mathbf{H}_{\mathbf{z}}$	90 <sup>b</sup>
7	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	quant
8	(E)-PhCH=CH	Ме	91
9	Ph	CO <sub>2</sub> Et	90

<sup>a</sup>Monohydrate. <sup>b</sup>Diallylated adduct was obtained.

# [0051]

## <実施例4>

3.2 mm o 1%の前記の高分子担持スカンジウム触媒(1)を用いて、次の 反応式に従って、5 m l の水媒体中において、ベンズアルデヒドを、1 - エチル チオー1 - トリメチルシロキシー2 - メチルプロパンと、室温において12時間 反応させた。

[0052]

【化4】

# [0053]

その結果、98%という高い反応収率で、対応するアルドール型反応生成物を



触媒(1)の使用量を1.6mol/8とした場合の収率は77%であった。 【0054】

生成物のS-エチル 3-ヒドロキシー2,2・ジメチルー3-フェニルプロパンチオエートの物性値は次のとおりであった。

[0055]

【表6】

S-Ethyl 3-hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropanethioste;<sup>2</sup> <sup>1</sup> H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.05 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.18 (t, 3H, 7.4 Hz), 2.81 (q, 2H, 7.4 Hz), 2.90 (br, 1H), 4.87 (s. 1H), 7.19-7.25 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 14.4, 20.0, 23.3, 23.6, 54.3, 78.9, 127.7, 127.8, 139.9, 207.9.

[0056]

# <実施例5>

実施例1と同様の方法によって、スカンジウムをイッテルビウム (Yb) に代えた高分子担持イッテルビウム触媒を調製し、このものを実施例4と同様の反応に使用した。ほぼ実施例4と同様の反応成績を得ることができた。

#### <実施例6>

前記の触媒(1)の1.6mo1%を用いて、水媒体中において、次の反応式に従って、3-アクロキシ-1,3-オキサゾリジン-2-オンとシクロペンタジエンとのデイールスーアルダー反応を室温で12時間行った。

[0057]

【化5】

quant., endalexo = 92/8



### [0058]

反応生成物としての付加体;3-(ビシクロ[2, 2, 1] へ プター5-エン-2-イルー1,3-オキサゾリジン-2-オンを定量的に得た(endo/exo=92/8)。

#### <実施例7>

前記の触媒(1)の1.6mo1%を用いて、水媒体中において、次の反応式に従って、ベンズアルデヒド、アニリン、およびトリブチルスズシアニドによるストレッカー(streckey)型反応を行った。反応は、室温において12時間行った

[0059]

【化6】

#### [0060]

対応するα-アミノニトリル;1-フェニル-1-フェニルアミノニトリルを 77%の反応収率で得た。このものの物性値は次のとおりであった。

[0061]

【表7】

**1-Phenyl-1-phenylaminonitrile**: <sup>1b 1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.20 (d, 1H, J = 9.23 Hz), 5.61 (d, 1H, J = 9.24 Hz), 6.75-6.78 (m, 2H), 6.88-7.00 (m, 2H), 7.22-7.36 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  46.04, 104.5, 114.5, 117.5, 12.67, 127.1, 127.2, 129.5, 136.7, 144.0.

#### [0062]

#### 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、水媒体中で高い反応活

性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス<sub>3</sub> 触媒とこれを用いた有機合成反応方法を提供することができる。



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性に も優れている新しいルイス酸触媒を提供する。

【解決手段】 一般式

MXn

(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 $SO_3$  または $SO_4$  基を介して高分子膜に結合担持されている高分子担持ルイス酸触媒とする。

【選択図】

なし

# 出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団